

(51)

Int. Cl.:

C 07 119/04

(6)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 o, 22

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

## Offenlegungsschrift 2124 498

Aktenzeichen: P 21 24 498.4-42

Anmeldetag: 18. Mai 1971

Offenlegungstag: 3. August 1972

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 22. Mai 1970 4. Januar 1971

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 39779 103734

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Isolierung organischer Isocyanate

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Kreisler, A. v., Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.;  
 Meyer, Th., Dr.-Ing.; Fues, J. F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;  
 Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.; Keller, C., Dipl.-Chem.;  
 Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Selting, G., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,  
 5000 Köln

(72)

Als Erfinder benannt: Irwin, Carl Francis, New Castle, Del.;  
 Muncaster, William Thomas, Woodstown, N. J. (V. St. A.)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2124498

PATENTANWÄLTE  
DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD 2124498  
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER  
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH  
KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

10. Mai 1971  
Ax/ak

E. I. DuPont de Nemours and Company,

Wilmington, Delaware 19898 / U. S. A.

Verfahren zur Isolierung organischer Isocyanate

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Isolierung organischer Isocyanate aus rohen organischen Isocyanatgemischen, einschließlich der durch Phosgenierung eines Amins in einem Lösungsmittel gewonnenen Isocyanatgemische.

Organische Isocyanate, wie z. B. Toluyldiisocyanat (TDI) werden bekanntlich für die Herstellung von weichen-elastischen und harten Polyurethanschaumstoffen gebraucht. Sie können durch Phosgenierung eines primären Amins, das dem gewünschten Isocyanat entspricht, bei erhöhter Temperatur in einem inerten, hochsiedenden Lösungsmittel hergestellt werden. Die Phosgenierungsreaktion ergibt eine rohe organische Isocyanat-Lösung, die Lösungsmittel, Teer und kleinere Mengen von Phosgen und Chlorwasserstoffsäure

209832/1202

enthält. Mit dem Wort "Teer" wird von Fachleuten oft der praktisch nicht-flüchtige Rückstand gemeint, der nach Abdestillieren der flüchtigen Verunreinigungen und des Isocyanats den Destillationssumpf bildet.

Ein kommerzielles Verfahren zur Gewinnung von Isocyanaten aus den rohen organischen Isocyanatlösungen erfordert die aufeinanderfolgende Destillation der rohen Lösung zur Entfernung der geringen Mengen Phosgen und Chlorwasserstoffsäure, des Lösungsmittels und danach des organischen Isocyanats, wobei als Destillationsrückstand ein viskoses, teerartiges Material zurückbleibt, das noch wesentliche Mengen Isocyanat enthält. Dieser Destillationsrückstand kann bis zu 30 bis 50 Gew.-% organisches Isocyanat enthalten.

Es gilt gewöhnlich als wirtschaftlich untragbar, die Isocyanat-Konzentration in diesem teerartigen Rückstand durch gewöhnliche Destillationsmethoden zu verringern. Versuche dieser Art in herkömmlichen Anlagen führen zu einem langsamen Prozeß. Das Bodenprodukt der Kolonnen wird oft während einer Zeit von etwa 8 Stunden bei hohen Temperaturen gehalten. Während dieser Zeit kann es zu einer beträchtlichen Polymerisation und Zersetzung kommen, die einen Anstieg der Viskosität zur Folge hat und zur Ablagerung von festem Material an den Wänden von Rohren und Behältern führen kann. Das Problem wird noch ernster, wenn die teerigen Rückstände zur Gewinnung zusätzlichen Isocyanats weiter verarbeitet werden. Diese Arbeitsweise hat wesentliche Verluste des bei der Phosgenierung gebildeten Isocyanats zur Folge und erfordert häufige Stillsetzung der Anlage zur Reinigung. Mit mechanischen Hilfsmitteln ausgerüstete Verdampfer, z.. B. mit Wischern versehene Dünnschichtverdampfer, sind in dem Bemühen verwendet worden, eine wirksame Rückgewinnung von restlichem organischem Isocyanat aus dem teerigen Rückstand zu erzielen. Diese mit mechanischen Hilfsmitteln versehenen Verdampfer sind

209832/1202

jedoch äußerst teuer.

In der USA-Patentschrift 2 680 128 wird die Destillation von rohem Isocyanat in Gegenwart eines Weichmachers zur Erhöhung der Ausbeute vorgeschlagen. Die zur Erzielung einer erwünschten Ausbeute erforderliche Destillationstemperatur ist jedoch verhältnismäßig hoch. Daher neigt der Destillationsrückstand dazu, zu polymerisieren und zu erstarren. Der verfestigte Rückstand läßt sich nicht mehr handhaben, ist schwierig aus der Apparatur zu entfernen und blockiert häufig die Anlage.

Es besteht daher ein Bedürfnis für ein wirksames und billiges Verfahren zur Gewinnung von organischem Isocyanat aus rohen organischen Isocyanatlösungen, bei dem es möglich ist, die beim Gewinnungsprozeß verlorene Isocyanatmenge zu verringern, einen Rückstand nach der Gewinnung, der sich handhaben läßt, zu erhalten und eine Blockierung der Anlage zu vermeiden.

Gegenstand der Erfindung ist die Gewinnung von organischem Isocyanat nach einem Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- A) ein rohes organisches Isocyanatgemisch herstellt, das eine im wesentlichen nicht-flüchtige Rückstandskomponente als Verunreinigung enthält,
- B) dem Isocyanatgemisch ein Teerverdünnungsmittel in einer solchen Menge zusetzt, daß das Gewichtsverhältnis des Teerverdünnungsmittels zur Rückstandskomponente im erhaltenen Gemisch etwa 0,2 : 1 bis 5 : 1 beträgt, wobei als Teerverdünnungsmittel eine organische Flüssigkeit verwendet wird, die die Rückstandskomponente löst und einen Siedepunkt hat, der um wenigstens 50° C über dem Siedepunkt der organischen Isocyanatkomponente liegt,

C) das erhaltene Gemisch in Gegenwart eines Trägermittels für das organische Isocyanat unter solchen Bedingungen destilliert, daß das Destillat einen größeren Anteil des organischen Isocyanats und der Destillationsrückstand die Rückstandskomponente und das Teerverdünnungsmittel enthält.

Die Erfindung wird nachstehend in Verbindung mit den Abbildungen beschrieben. Figur I ist ein Fließschema, das (wie nachstehend ausführlich beschrieben) die Stufen der Herstellung eines rohen organischen Isocyanats, Destillation zur Entfernung von Phosgen und Salzsäure, Zusatz eines Teerverdünnungsmittels, Destillation zur Entfernung des Lösungsmittels und Strippen des Isocyanats vom Destillationsrückstand veranschaulicht.

Figur II ist ein Fließschema einer bevorzugten Ausführungsform und veranschaulicht die Stufen der Herstellung eines rohen organischen Isocyanats, der Destillation zur Entfernung des Phosgens und der Salzsäure und dann des Lösungsmittels, der Zugabe eines Teerverdünnungsmittels, des Abdestillierens der Hauptmenge des Isocyanats und der Entfernung des Isocyanats vom verbleibenden Destillationsrückstand durch Strippen.

Nachstehend werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben.

Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens gemäß der Erfindung ist das in der Stufe (A) erhaltene rohe Gemisch eine Masse, die durch Herstellung eines organischen Isocyanats durch Phosgenierung eines Amins in einem organischen Lösungsmittel erhalten wird. Das Gemisch enthält das Lösungsmittel sowie eine geringe Menge Phosgen und Salzsäure als Verunreinigungen. Das Phosgen und die Salzsäure werden aus dem Gemisch durch Destillation, beispielsweise in Gegenwart eines Trägergases vor der Stufe

209832/1202

(B) entfernt.

Bekanntlich werden bei "Strip-Verfahren" zuweilen flüchtige Komponenten aus einem Gemisch entfernt, indem ein Gas durch das Gemisch durchgeleitet wird. Zuweilen wird bei diesen Verfahren eine flüchtige Flüssigkeit zugesetzt, die gemeinsam mit den bereits im Gemisch vorhandenen flüchtigen Komponenten übergeht.

Gemäß der Erfindung wird vorzugsweise das Lösungsmittel aus dem Gemisch durch Destillation vor der Stufe (B) entfernt, wie in Figur II dargestellt. Das Lösungsmittel kann jedoch auch unmittelbar nach der Stufe (B) entfernt werden, wie in Figur I dargestellt.

Bei einer sehr vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens handelt es sich bei dem organischen Isocyanat um Toluoldiisocyanat und bei dem zu entfernenden Lösungsmittel um o-Dichlorbenzol.

Zu den vorteilhaftesten Teerverdünnungsmitteln gehören aromatische Kohlenwasserstoffe, die weniger als 35 Gew.-% gesättigte Verbindungen enthalten, Ester von aromatischen Säuren mit  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoholresten, aromatische Ketone, deren Carbonylrest an zwei Arylreste gebunden ist, aromatische Äther, in denen das Äthersauerstoffatom an zwei Arylreste gebunden ist, und Gemische von zwei oder mehr solcher Materialien. Besonders bevorzugt werden aromatische Erdölfraktionen mit weniger als 35 Gew.-% gesättigten Verbindungen. Geeignet sind ferner vollständig aromatische Sulfide, z. B. Diphenylsulfid, und die vollständig aromatischen Sulfone, z. B. Diphenylsulfon. Wenn der Siedepunkt des Teerverdünnungsmittels nicht genügend hoch über dem Siedepunkt des Isocyanats liegt, geht eine übermäßig große Menge des Verdünnungsmittels mit dem Isocyanat über. Einige der besten Verdünnungsmittel haben

einen Siedepunkt, der um wenigstens 100° C über dem Siedepunkt des Isocyanats bei Normaldruck liegt. Als Teerverdünnungsmittel eignen sich beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe einschließlich  $\alpha$ -Phenylnaphthalin und seine Gemische mit  $\beta$ -Phenylnaphthalin, niedrig-schmelzendes Polystyrol, isomere Gemische von Terphenyl und substituierten Derivaten dieser Kohlenwasserstoffe, die Chlor-, Brom-, Alkyl-, Alkoxy- oder Nitro-Gruppen enthalten. Eine besonders bevorzugte Klasse von aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden die hocharomatischen Erdölfractionen, die häufig als Verarbeitungshilfsöle bei der Kautschukherstellung oder als Extenderöle für Kautschuk verwendet werden. Um für das Verfahren gemäß der Erfindung geeignet zu sein, müssen die Erdölfractionen weniger als 35 %, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% "gesättigte Verbindungen" enthalten, bestimmt nach der Ton-Gel-Methode der Molekularanalyse (ASTM D-2007). Diese Analyse ist gebräuchlich zur Charakterisierung von Erdölfractionen, und diese Einzelheiten sind gewöhnlich vom Lieferanten solcher Öle erhältlich.

Repräsentative Ester von aromatischen Säuren, in denen die Alkoholreste 1 bis 12 C-Atome enthalten, sind beispielsweise Diisooctylphthalat, Diäthylphthalat, Trioctyltrimellitat, Diisobutylterephthalat, Diäthylenglykoldibenzoat und Phenylbenzoat. Ester von aromatischen Säuren, die mit Chlor-, Brom-, Alkyl-, Alkoxy- oder Nitrogruppen substituiert sind, können ebenfalls verwendet werden. Bevorzugt werden Phthalsäureester, weil sie leicht erhältlich und wirtschaftlich im Gebrauch sind.

Die aromatischen Ketone sollten vollständig aromatisch sein, d.h. der Carbonylrest des Ketons muß an zwei Arylreste gebunden sein. Representative Ketone sind beispielsweise Benzophenon,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylphenylketone und Derivate, die in der für die Ester beschriebenen Weise substituiert sind.

209832/1202

Die aromatischen Äther sollten vollständig aromatisch in dem Sinne sein, daß das Äthersauerstoffatom an zwei Arylreste gebunden ist. Repräsentative Verbindungen sind beispielsweise  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylphenyläther, Diphenoxybenzol-Isomerengemische, niedere Polyphenyläther und Derivate, die in der für die Ester beschriebenen Weise substituiert sind.

Bei Verwendung eines Gemisches von zwei oder mehr Verdünnungsmitteln sollte der Siedeanfang des Gemisches um wenigstens  $50^{\circ}$  C über dem Siedeanfang des Isocyanats liegen. Es wird ein Verdünnungsmittel verwendet, das unter den Verfahrensbedingungen keine nachteilige Zersetzung erfährt oder nachteilige Reaktionen mit den anderen vorhandenen Materialien eingeht.

In vielen Fällen wird ein Gewichtsverhältnis des Teerverdünnungsmittels zur Rückstandskomponente von etwa 0,7 : 1 bis 1,5 : 1 bevorzugt. Das in einem bestimmten Fall anzuwendende beste Verhältnis hängt von Faktoren wie der Art des Verdünnungsmittels und der Isocyanatkomponenten, dem erforderlichen Umfang der Isocyanatgewinnung und der gewünschten Viskosität des Destillationsrückstandes ab.

Die Stufe (C) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa  $100$  bis  $180^{\circ}$  C und einem Druck von etwa 0,5 bis 50 mm Hg durchgeführt. Bei gewissen Ausführungsformen wird als Trägermittel für die Entfernung des Phosgens und der Salzsäure Stickstoff und als Trägermittel für die Entfernung des organischen Isocyanats in der Stufe (C) o-Dichlorbenzol verwendet. Die Stufe (C) wird dabei bei einer Temperatur von etwa  $130$  bis  $165^{\circ}$  C und einem Druck von etwa 2 bis 20 mm Hg durchgeführt.

Die für die Abtrennung des Isocyanats bei der Destillation allgemein verwendeten Trägermittel haben gewöhnlich einen niedrigeren Siedepunkt als das zu gewinnende Isocyanat.

209832/1202



Vorzugsweise

liegt ihr Siedepunkt genügend niedrig, um eine leichte Abtrennung von dem zu gewinnenden Isocyanat zu ermöglichen. Außerdem sollten diese Trägermittel (ebenso wie die Verdünnungsmittel) keine nachteiligen Reaktionen unter den Verfahrensbedingungen eingehen. Repräsentative Materialien sind Gase wie Stickstoff und Kohlendioxyd, niedrigsiedende Lösungsmittel, z.B. Benzol, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und höhersiedende Lösungsmittel wie Toluol, Chlorbenzol- und o-Dichlorbenzol. Für die Phosgenierung geeignete Lösungsmittel sind besonders wirtschaftlich bei der großtechnischen Durchführung des Verfahrens zu verwenden, da hierbei nur ein Lösungsmittel für die Phosgenierung und das Strippen erforderlich ist. Außerdem werden diese Lösungsmittel gewöhnlich leicht zusammen mit dem während der gemeinsamen Destillation gewonnenem Isocyanat kondensiert.

Die Stufe (C) kann chargenweise durchgeführt werden, jedoch kann auch kontinuierlich gearbeitet werden. Die Stufe (C) kann so durchgeführt werden, daß man einen kontinuierlichen Strom des in der Stufe (B) erhaltenen Gemisches und des Trägermittels in eine Destillationsapparatur einführt, die einen größeren Anteil des organischen Isocyanats kontinuierlich zu entfernen vermag, und einen kontinuierlichen Strom des abdestillierten Isocyanats und Trägermittels aus der Destillationsapparatur abführt. Der Fachmann wird nach dem Lesen dieser Beschreibung in der Lage sein, für jeden bestimmten Zweck die Destillationsvorrichtung und die Bedingungen auszuwählen, die für das kontinuierliche Verfahren sowie für das Chargenverfahren geeignet sind. Beispielsweise kann das Strippen in der Stufe (C) kontinuierlich unter Verwendung mehrerer im Gegenstrom und/oder im Gleichstrom durchgeführter Stufen durchgeführt werden. Bei den im Gegenstrom durchgeführten Stufen können Gegenstrom-Stripper wie Destillationskolonnen, Fallstromverdampfer und Vakuum-Stripper-Kolonnen, die im Gegenstrom betrieben werden, verwendet werden. Bei den im Gleichstrom

209322/1202

durchgeführten Stufen kann mit Gleichstrom-Strippern, z. B. zwei oder mehreren Vakuum-Strip-Gefäßen, die im Gleichstrom betrieben werden, oder mit Strippern, in denen das Destillationsgut als ringförmiger Film durchgeführt wird (turbannular strippers), gearbeitet werden. Die letzteren können in Kombination mit ummantelten Blasen verwendet werden. Dämpfe und Flüssigkeit aus dem Stripper treten in der Nähe des oberen Endes der Blase ein, und die Dämpfe werden zur Rückgewinnung einem Kühler zugeführt. Der Isocyanatgehalt der Flüssigkeit im Bodenprodukt der Blase kann weiter verringert werden, indem zusätzliches Trägermittel dem Bodenprodukt der Blase zugeführt wird. Kontinuierliches Strippen wird besonders bevorzugt, wenn es wesentlich ist, die geringst-mögliche Menge an Trägermittel, bezogen auf die gewonnene Isocyanatmenge, zu verwenden.

Bei dem in Figur I dargestellten Verfahrensschema werden Toluoldiamin, Phosgen und ein organisches Lösungsmittel, z.B. ein o-Dichlorbenzol (ODCB) durch die Leitungen 1, 2 bzw. 3 in einen üblichen Phosgenierungsreaktor 4 eingeführt. Das Produkt der Phosgenierungsreaktion besteht hauptsächlich aus TDI (Toluoldiisocyanat), ODCB, geringe Mengen an Phosgen und Salzsäure und "Teer" (wie oben definiert). Das Reaktionsgemisch der Phosgenierung wird durch Leitung 5 einer üblichen Stripper-Kolonne 6 zugeführt, wo die geringen Mengen an Phosgen und Salzsäure abgetrieben werden, indem ein Gas, z. B. Stickstoff durch Leitung 7 in die Stripper-Kolonne eingeführt wird und das Phosgen und die Salzsäure zusammen mit dem Trägergas oben aus der Stripper-Kolonne durch Leitung 8 abgezogen wird. Nach der Entfernung des Phosgens und der Salzsäure wird die verbleibende Lösung durch Leitung 9 in eine übliche Destillationsanlage 10 zur Entfernung des Lösungsmittels eingeführt. Ein Teerverdünnungsmittel, nämlich eine hoch-aromatische Erdölfraktion mit weniger als 15 Gew.-% gesättigten Verbindungen, wird der Lösung durch Leitung 11 zugesetzt, die sich mit der Leitung 9 vereinigt. Diese

Lösung wird zu einem Teil der Lösung, die in die Lösungsdestillationskolonne 10 eingeführt wird. In dieser Kolonne wird das Lösungsmittel durch die Leitung 12 entfernt, wobei eine Lösung von TDI, Teer und Teerverdünnungsmittel zurückbleibt. Diese Lösung wird durch Leitung 13 in eine Stripper-Kolonne 14 eingeführt. Ein Trägermittel, z. B. ODCB, wird der Stripperkolonne durch Leitung 15 zugeführt, durch die Lösung gedrückt und aus der Stripper-Kolonne durch Leitung 16 zusammen mit TDI entfernt. Die Temperatur in der Destillationsblase wird bei etwa 130 bis 160° C und der Druck bei etwa 2 bis 10 mm Hg gehalten. Die Dämpfe von ODCB und TDI werden dann einem Kühler zugeführt und anschließend durch Destillation nach üblichen Verfahren getrennt. Etwa 98 % des gebildeten TDI werden gewonnen. Das zurückgewonnene ODCB kann durch Rückführung zum Phosgenierungsreaktor 4 wiederverwendet werden. Das als Bodenprodukt der Destillation verbleibende Material enthält etwa 9 % TDI, 45,5 % Teer und etwa 45,5 % Teerverdünnungsmittel. Dieses Material hat, wenn es gebildet wird, eine Viskosität von weniger als 1000 cP bei 130° C und 2 Stunden nach der Entfernung aus der Stripper-Kolonne 14 durch Leitung 17 eine Viskosität von etwa 2.500 cP. Es kann zur Rückgewinnung von m-Toluoldiamin weiterverarbeitet werden.

Bei dem im Fließschema II dargestellten Verfahren, das eine bevorzugte Ausführungsform darstellt, werden Toluoldiamin, Phosgen und ein organisches Lösungsmittel, z. B. ODCB durch die Leitungen 18, 19 und 20 in einen üblichen Phosgenierungsreaktor 21 eingeführt. Das Produkt der Phosgenierungsreaktion wird durch Leitung 22 in eine übliche Stripper-Kolonne 23 eingeführt, aus der Phosgen und Salzsäure durch Strippen entfernt werden. Dies wird erreicht, indem ein Gas wie Stickstoff durch Leitung 24 und durch die Lösung geführt wird und vom oberen Ende der Kolonne durch Leitung 25 Phosgen, Salzsäure und Stickstoffgas abgezogen werden. Die verbleibende Lösung wird

209832/1202

durch Leitung 26 in eine übliche Lösungsmittel-Destillationskolonne 27 geführt, aus der ODCB vom oberen Ende durch Leitung 28 abgeführt wird. Die verbleibende Lösung besteht aus etwa 90 % TDI und 10 % Rückstandskomponente. Die Lösung wird durch Leitung 29 in eine übliche TDI-Destillationskolonne 30 geführt. Ein Teerverdünnungsmittel (z. B. eine hocharomatische Erdölfraktion mit weniger als 15 Gew.-% gesättigten Verbindungen) wird durch Leitung 31 zugeführt, die sich mit der Leitung 29 vereinigt und das Öl mit der Lösung mischt, bevor es in die TDI-Destillationskolonne 30 eintritt. In der Destillationskolonne 30 werden etwa 90 % des gebildeten TDI über Kopf durch Leitung 32 entfernt, wobei ein Destillationsrückstand verbleibt, der aus etwa 33 % TDI, 33 % Teer und 34 % Teerverdünnungsmittel. Der Destillationsrückstand wird durch Leitung 33 in die Destillationskolonne 34 eingeführt, wo ein Trägermittel wie ODCB durch den Destillationsrückstand führt und vom oberen Ende durch Leitung 36 zusammen mit TDI abgezogen wird. Die im Bodenprodukt der Kolonne 34 verbleibende Lösung besteht aus etwa 9 % TDI, 45,5 % Teer und 45,5 % Teerverdünnungsmittel. Sie wird aus der Stripper-Kolonne durch Leitung 37 gepumpt und zur Gewinnung von m-Toluoldiamin weiter verarbeitet. Die insgesamt gewonnene Isocyanatmenge beträgt etwa 98 % der gebildeten Menge.

Das in Figur II dargestellte Verfahren kann gegebenenfalls so modifiziert werden, daß der Destillationsrückstand aus der Leitung 33 durch einen Wärmeaustauscher mit kurzer Verweilzeit, der bei Überdruck gehalten wird, geführt und unmittelbar vor dem Eintritt in die Destillation 34 so erhitzt wird, daß der größte Teil des TDI im Destillationsrückstand verdampft und ungefähr im gleichen Augenblick übergeht, in dem der Destillationsrückstand in die Kolonne eintritt.

Wie die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen zeigen, erhöht die Verwendung eines Teerverdünnungsmittels gemäß der Erfindung die Vielseitigkeit des Verfahrens zur Gewinnung von Isocyanaten. Bei der in Figur I dargestellten ersten Ausführungsform hält das Teerverdünnungsmittel das rohe organische Isocyanatgemäß in Lösung und das Verfahren verläuft ohne Schwierigkeit über die Stufen der fraktionierten Destillation der geringen Mengen an Phosgen und Salzsäure und dann des Lösungsmittels und dann der Entfernung von etwa 98 % des Isocyanats in einer Stripper-Kolonne, wobei ein pumpfähiger Teer zurückbleibt, der sich leicht handhaben läßt.

Bei der in Figur II dargestellten bevorzugten Ausführungsform hält das Teerverdünnungsmittel das rohe organische Isocyanatgemisch im Zustand der Lösung und das Verfahren verläuft ohne Schwierigkeit über die Stufen der Entfernung der geringen Mengen an Phosgen und Salzsäure und dann des Lösungsmittels, worauf ein großer Teil des Isocyanats nach einfachen Destillationsmethoden entfernt wird, die es ermöglichen, in dieser Stufe etwa 90 % des gebildeten Isocyanats zu isolieren. Die Polymerisation des Destillationsrückstandes wird durch die Anwesenheit des Teerverdünnungsmittels weitgehend ausgeschaltet. Dies ermöglicht die weitere Verarbeitung des Destillationsrückstandes durch Einführung in eine Stripper-Kolonne, wo zusätzliches Isocyanat gewonnen wird, wobei eine Gesamtausbeute von etwa 98 % erhalten wird. Ferner hat der Destillationsrückstand eine genügend niedrige Viskosität, um leicht entfernt und weiter verarbeitet werden zu können.

Die Verwendung eines Teerverdünnungsmittels in Kombination mit der Stripper-Kolonne für das Isocyanat ergibt ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung der Isocyanate, wobei erhöhte Isocyanatausbeuten erhalten werden und ein Destillationsrückstand verbleibt, der eine verhältnismäßig niedrige Viskosität hat und sich leicht aus der Destilla-

tionsblase entfernen läßt. Durch Abdestillieren des Isocyanats aus der rohen Reaktionsmasse anstelle ihrer Rückgewinnung durch fraktionierende Destillation kann bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden. Hierdurch wird das Ausmaß der im Destillationsrückstand stattfindenden Polymerisation reduziert, wodurch die Viskosität des Destillationsrückstandes niedriger wird. Je niedriger die Viskosität des Teers ist, um so höher ist die Menge an eingeschlossenem, gewonnenem organischem Isocyanat. Es gibt jedoch einen Punkt, an dem die Zugabe einer erhöhten Menge des Teerverdünnungsmittels kostspieliger ist als der Gewinn, der durch die Gewinnung einer geringen zusätzlichen Isocyanatmenge erzielt wird. Bei der in Figur II dargestellten Ausführungsform verkürzt die Zugabe des Teerverdünnungsmittels unmittelbar vor der Entfernung der Hauptmenge des Isocyanats in der TDI-Destillationskolonne die Verweilzeit in der Kolonne und verdünnt den Destillationsrückstand, wodurch dieser für die weitere Verarbeitung in der Stripperkolonne sehr leicht zu handhaben ist.

Wenn das hoch-siedende Teerverdünnungsmittel nicht hydrolysiert wird und inert gegenüber aromatischen Aminen ist, wie es bei den bevorzugten aromatischen Erdölfraktionen der Fall ist, kann der Destillationsrückstand dieses Verfahrens leicht hydrolysiert werden, um Diamine zurückzugewinnen, die in die Phosgenierungsstufe zurückgeführt werden können, beispielsweise kann eine Hydrolyse mit Wasser in einem Druckgefäß auf die in der deutschen Patentschrift 1 013 281 beschriebene Weise oder eine Hydrolyse mit Überhitztem Dampf auf die in der USA-Patentschrift 3 225 094 beschriebene Weise durchgeführt werden. Nach der Hydrolyse können die Diamine durch Destillation oder nach anderen üblichen Trennverfahren vom Teerverdünnungsmittel abgetrennt werden.

Zu den Isocyanaten, die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung zurückgewonnen werden können, gehören aromatische Isocyanate mit 7 bis 12 C-Atomen, aliphatische Isocyanate mit 7 bis 14 C-Atomen und cycloaliphatische Isocyanate mit 7 bis 15 C-Atomen. Repräsentative Beispiele aromatischer Isocyanate mit 7 bis 12 C-Atome sind 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 3,4-Dichlorphenylisocyanat, o-, m- und p-Tolylisocyanat,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylisocyanat, 1,4- und 1,5-Naphthalindiisocyanat, Tetramethylphenylendiisocyanat und 4-Isopropylphenylisocyanat.

Typische Beispiele geeigneter aliphatischer Isocyanate mit 7 bis 14 C-Atomen sind 1,4-Hexamethylendiisocyanat,  $\alpha, \alpha'$ -Xylylendiisocyanat, 1,12-Dodekamethylendiisocyanat, Dodecylisocyanat, Lysindiisocyanat und  $\beta, \beta'$ -Diisocyanat-diäthylcarbonat.

Typische Beispiele von geeigneten cycloaliphatischen Isocyanate mit 7 bis 15 C-Atomen sind Cyclohexylisocyanat, 1,3- und 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1-Methyl-2,4- und 2,6-Cyclohexylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) und 4-Phenylcyclohexylisocyanat.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Alle Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Eine rohe Lösung von TDI (Toluylendiisocyanat) wird durch Phosgenierung von m-Toluylendiamin in ODCB (o-Dichlorbenzol) hergestellt. Die rohe Lösung wird einer Fraktionierung unterworfen, um geringe Menge Phosgen und Salzsäure und dann ODCB zu entfernen. Der Destillationsrückstand besteht aus einer Flüssigkeit, die etwa 88 % destillierbares Diisocyanat (80 % 2,4-Isomeres und 20 % 2,6-Isomeres) und 12 % eines nicht-flüchtigen Rückstandes enthält.

Der Destillationsrückstand wird zunächst mit ODCB als Trägermittel in solchen Anteilen gemischt, daß 167 Teile Destillationsrückstand und 620 Teile ODCB vorhanden sind. Dieses Gemisch wird einer mit Rührer versehenen Vakuum-Stripper-Kolonne zugeführt, die 20 Teile einer Erdölfraction enthält. Das Mengenverhältnis beträgt 1 Teil Teerverdünnungsmittel pro Teil Rückstand. Die Zugabe erfolgt gleichmäßig über einen Zeitraum von etwa 3 Stunden. Die Erdölfraction hat einen Siedeanfang von  $393^{\circ}\text{C}$  (TDI siedet bei  $250^{\circ}\text{C}$ ). Seine Molekularanalyse nach der Clay-Gel-Methode (ASTM D-2007) ergibt 23 % polare Verbindungen, 70,3 % Aromaten und 6,7 % gesättigte Verbindungen.

Die Stripper-Kolonne wird bei etwa  $160^{\circ}\text{C}$  unter einem Druck von 10 mm Hg betrieben. 143,4 Teile TDI werden abgetrennt und gewonnen. Dies entspricht einer Gewinnung von 97,5 % des in der eingesetzten rohen Lösung verfügbaren flüchtigen Diisocyanats. Der nach dem Strippen verbleibende Destillationsrückstand ist bei  $140^{\circ}\text{C}$  dünnflüssig und läßt sich aus der Stripper-Kolonne leicht ausgießen.



Beispiel 2

Eine rohe TDI-Lösung wird durch Phosgenierung von m-Toluyldiamin in ODCB hergestellt. Die rohe Lösung wird der fraktionierenden Destillation unterworfen, um geringe Mengen Phosgen und Salzsäure und dann ODCB zu entfernen. Der Destillationsrückstand ist eine Lösung, die 86,4 % TDI (80 % 2,4-Isomeres und 20 % 2,6-Isomeres) und 13,6 % eines nicht-flüchtigen Rückstandes enthält.

Der Destillationsrückstand wird in einer mit Rührer versehene Vakuum-Stripperkolonne eingeführt, die 150 Teile einer aromatischen Erdölfraktion enthält, die einen Siedeanfang von 354° C hat und lt. Molekularanalyse nach der Clay-Gel-Methode (ASTM D-2007) 8,2 % polare Verbindungen, 78,2 % Aromaten und 13,6 % gesättigte Verbindungen enthält. Die verwendete Menge der Erdölfraktion entspricht 1,1 Teilen Öl pro Teil Rückstand. Die Flüssigkeit in der Destillationskolonne wird bei 160° C unter einem Druck von 10 mmHg gehalten, während 1000 Teile des Destillationsrückstandes gleichmäßig über einen Zeitraum von 90 Minuten unterhalb der Oberfläche des Öls in der Destillationskolonne zugesetzt werden.

Die Destillation ergibt 729 Teile TDI. Die Temperatur der Flüssigkeit in der Kolonne wird auf 130° C und der Druck auf 2 mm Hg gesenkt, wodurch weitere 54 Teile TDI übergehen.

Während die Temperatur der Flüssigkeit bei 130° C unter 2 mm Hg gehalten wird, werden 140 Teile ODCB als Trägermittel in die Stripper-Kolonne (unterhalb der Flüssigkeit in der Kolonne) gleichmäßig innerhalb einer Zeit von 30 Minuten zugeführt werden. Das ODCB und das TDI werden gemeinsam abdestilliert, wobei nochmals 56 Teile TDI erhalten werden. Die Gesamtmenge des gewonnenen TDI beträgt 839 Teile von insgesamt 864 vorhandenen Teilen. Dies ent-

209832/1202

spricht einer Ausbeute von 97 %.

Der Destillationsrückstand hat eine Viskosität von 250 cP bei 130° C unmittelbar nach dem Abbruch des Strippens. Die Viskosität steigt nach 2 Stunden auf 1500 cP bei 130° C.

### Beispiel 3

Rohes TDI, das im wesentlichen auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise hergestellt worden ist und 88 % TDI und 12 % Rückstand enthält, wird zur Entfernung geringer Mengen Phosgen und Salzsäure und dann des Lösungsmittels destilliert. Die rohe Lösung wird dann bei 160° C und 10 mm Hg destilliert bis der Destillationsrückstand 47,8 % TDI und 52,2 % eines nicht-flüchtigen Rückstandes enthält. Dann werden 100 Teile des Destillationsrückstandes und 45 Teile der in Beispiel 2 beschriebenen Erdölfraction in eine mit Rührer versehene Vakuum-Stripper-Kolonne eingeführt, die 0,86 Teile Teerverdünnungsmittel pro Teil Rückstand enthält. Der Druck wird auf 2 mm Hg gesenkt und die Temperatur auf 130° C eingestellt, wodurch 11,6 Teile TDI übergehen. Während die Temperatur bei 130° C und der Druck bei 2 mm Hg gehalten wird, werden 14,4 Teile ODCB innerhalb von 30 Minuten gleichmäßig zugesetzt. Gleichzeitig mit dem ODCB gehen weitere 17,2 Teile TDI über. Unmittelbar nach dem Strippen besteht der Destillationsrückstand aus einer leicht zu handhabenden Flüssigkeit, die eine Viskosität von 125 cP bei 130° C. Nach 2 weiteren Stunden bei 130° C steigt die Viskosität auf 750 cP bei 130° C. Die insgesamt gewonnene TDI-Menge entspricht einer Ausbeute von 95,2 %.

Beispiel 4

Rohes TDI wird auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise zur Entfernung geringer Mengen Phosgen und Salzsäure und dann des Lösungsmittels verarbeitet. Die verbleibende rohe Lösung wird bei 160° C und etwa 10 mm Hg weiterdestilliert bis der Destillationsrückstand 37,2 % TDI und 62,8 % eines nicht-flüchtigen Rückstandes enthält. Dann werden 100 Teile des Destillationsrückstandes und 13 Teile Diisooctylphthalat in eine mit Rührer versehene Vakuum-Stripper-Kolonne gegeben (0,21 Teile Teerverdünnungsmittel pro Teil Rückstand), worauf die Temperatur auf 130° C bei einem Druck von 2 mm Hg eingestellt wird. Hierdurch gehen 5,5 Teile TDI über. Während die Kolonne bei 130° C und 2 mm Hg gehalten wird, werden 8,9 Teile eines Trägermittels (ODCB) gleichmäßig innerhalb von 15 Minuten zugesetzt, wodurch zusätzliche 9,5 Teile TDI mit übergehen. Der erhaltene Destillationsrückstand ist eine leicht zu handhabende Flüssigkeit mit einer Viskosität von 170 cP bei 140° C unmittelbar nach beendetem Strippen. Nach 2 Stunden bei 140° C steigt die Viskosität auf etwa 3000 cP bei 140° C. Die Gesamtmenge des gewonnenen TDI entspricht einer Ausbeute von etwa 95,2 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von organischen Isocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man

- A) ein rohes organisches Isocyanatgemisch herstellt, das eine praktisch nicht-flüchtige Rückstandskomponente als Verunreinigung enthält,
  - B) dem Isocyanatgemisch ein Teerverdünnungsmittel in einer solchen Menge zusetzt, daß das Gewichtsverhältnis des Teerverdünnungsmittels zur Rückstandskomponente im erhaltenen Gemisch etwa 0,2 : 1 bis 5 : 1 beträgt, wobei als Teerverdünnungsmittel eine organische Flüssigkeit verwendet wird, die die Rückstandskomponente löst und einen Siedepunkt hat, der um wenigstens 50° C über dem Siedepunkt der organischen Isocyanatkomponente liegt, und schließlich
  - C) das erhaltene Gemisch in Gegenwart eines Träger- bzw. Abstreifmittels für das organische Isocyanat unter solchen Bedingungen destilliert, daß das Destillat einen größeren Anteil des organischen Isocyanats und der Destillationsrückstand die Rückstandskomponente und das Teerverdünnungsmittel enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe A) ein rohes Isocyanat-Reaktionsprodukt eingesetzt wird, das durch Phosgenierung von Aminen in organischen Lösungsmitteln hergestellt worden ist, daß weiterhin dieses Gemisch das Lösungsmittel und zusätzlich geringe Mengen an Phosgen und Salzsäure als Verunreinigungen enthält und daß das Phosgen und die Salzsäure vom Gemisch durch Destillation entfernt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel von dem Gemisch der Stufe A) vor Stufe B) abgetrennt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Toluylendiisocyanat und als Lösungsmittel o-Dichlorbenzol enthaltenden Gemisch gearbeitet wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Teerverdünnungsmittel wenigstens eine der folgenden Komponenten eingesetzt wird: aromatische Kohlenwasserstoff-Gemische mit weniger als 35 Gew.-% gesättigten Verbindungen, Ester aromatischer Säuren mit Alkoholresten von C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>, aromatische Ketone, die den Carbonylrest an zwei Arylreste gebunden haben und aromatische Äther, deren Äthersauerstoff an zwei Arylreste gebunden ist, wobei das Arbeiten mit einer aromatischen Erdölfraktion mit einem Gehalt von weniger als 35 Gew.-% gesättigten Verbindungen besonders bevorzugt sein kann.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Teerverdünnungsmittel bezogen auf die praktisch nicht-flüchtige Rückstandskomponente in Mengen von etwa 0,7/1 bis 1,5/1 eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe C) bei Temperaturen von etwa 100 bis 180° C und Drucken von etwa 0,5 bis 50 mm Hg durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfernung des Phosgens und der Salzsäure ein Abstreifmittel eingesetzt wird, dass weiterhin als Träger- bzw. Abstreifmittel für das organische Isocyanat in Stufe C) o-Dichlorbenzol verwendet wird und

daß Stufe C) bei Temperaturen von etwa 130 bis 165° C und Drucken von etwa 2 bis 20 mm Hg durchgeführt wird.

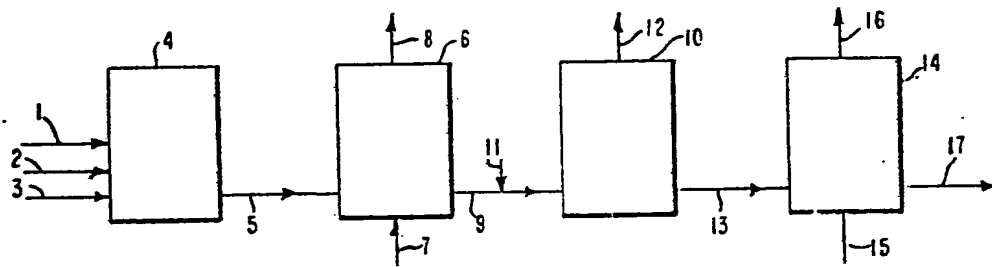
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe C) kontinuierlich derart durchgeführt wird, daß kontinuierlich ein Strom des in Stufe B) erhaltenen Gemisches und des Träger- bzw. Abstreifmittels in eine Destillationsvorrichtung geleitet wird und daß man kontinuierlich einen Strom von destilliertem Isocyanat und Träger- bzw. Abstreifmittel aus der Destillationsvorrichtung abzieht.

12  
Leerseite

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-23-

**FIG. 1**



**FIG. 2**

